N°d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 1596

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Madame DUONG-VAN-SA née LETHI THUAN
Ingénieur-Chimiste

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse: PREPARATION DES GLYCOLS αα'DIETHYLENIQUES SYMETRIQUES, ISOMERISATION DES RADICAUX SUBSTITUANTS. TRANSPOSITION DE CES GLYCOLS. SYNTHESE, ETUDE CINETIQUE, ET STEREOCHIMIQUE DES DIOXOLANES-1,3 SUBSTITUES QUI EN DERIVENT.

Soutenue le 29 Juin 1967 devant la Commission d'Examen

MM. WIEMANN Présidenr
SOUCHAY } Examinateurs
CADIOT }

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, n° 11, p. 4550.

N° 728. — Synthèse et étude cinétique des dioxolane-1,3 substitués,

par Mme Sa-Le-Thi-Thuan et J. Wiemann.

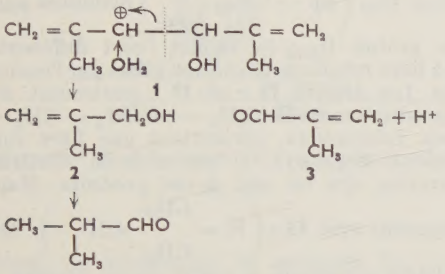
(Laboratoire de chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, Ve.)

(*Manuscrit reçu le* 26.4.68.)

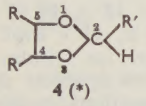
Synthèse des dioxolanes-1,3 substitués, par action de l'aldéhyde isobutyrique sur les diastéréoisomères des diols : diisopropyl, diéthyl et dipropyl. Étude stéréochimique par Résonance Magnétique Nucléaire. Étude cinétique par spectrographie dans l'ultraviolet, par chromatographie en phase vapeur et résonance magnétique nucléaire. Les données thermodynamiques permettent de relier la vitesse d'acétalisation à la structure des glycols α-symétriquement substitués. Ces résultats sont en accord avec la stéréochimie lors de la fermeture du cycle dioxolanique.

A. — **Préparation.**

Lors de l'étude de la déshydratation des glycols diméthyl-2,5, hexadiène-1,5 diol-3,4, nous avons constaté la coupure du glycol en 2 fragments.



L'aldéhyde isobutyrique formé réagit sur le glycol restant pour donner l'acétal cyclique *trans*. L'orientation de cette réaction nous permet d'accéder facilement aux dioxolanes-1,3 symétriques, monosubstitués en position 2, qui sont peu connus dans la littérature contrairement aux acétals et cétals linéaires.



4 (*)

Les dioxolanes-1,3 symétriques offrent un cas typique d'étude de conformation par résonance magnétique nucléaire des cycles en C_5.

Plusieurs auteurs ont exploré ce domaine donnant d'intéressants renseignements sur la stéréochimie en liaison directe avec les déplacements chimiques et les constantes de couplage des hydrogènes vicinaux H_4, H_5 en fonction de l'angle dièdre θ défini par les liaisons $C_{(4)}H_{(4)}$, $C_{(5)}H_{(5)}$ et $C_{(4)}C_{(5)}$ (1), (2), (3) et (4). Peu d'études cinétiques ont été faites sur la formation de ces composés (5), (6) et (7).

Pour les besoins de l'étude cinétique, afin de préciser le mécanisme de formation de ces dioxolanes-1,3, nous avons fait la synthèse de six paires dioxolanes-1,3 substitués en 2,4,5 en partant des diisopropylglycols *dl*, *méso*, des diéthylglycols *dl*, *méso*, des dipropylglycols *dl*, *méso* et de l'aldéhyde isobutyrique.

Le tableau I rassemble les constantes physiques de ces dérivés.

La réfraction moléculaire trouvée comparée à celle calculée, montre que les dérivés les plus encombrés ont une réfraction moléculaire généralement basse, ceci est conforme à la règle Auwers-Skita revue par J. Allinger (9) et (10); mais il n'en est pas de même pour les points d'ébullition comme dans le cas des méthylcyclohexanols signalés par E. L. Eliel and R. G. Haber (11). En limitant la règle d'Auwers-Skita aux densités et indices de réfraction comme le suggère Wepster (12), on peut estimer en première approximation que le dérivé **15** *a* serait l'isomère *trans* et le **15** *b* ou **15** *c* serait le *cis*.

B. — **Spectre infrarouge.**

Les spectres infrarouges de chacun des isomères sont légèrement différents. Tous absorbent dans la région 1 200

TABLEAU I

Radicaux R	Radicaux R'	Isomères	Eb_{15} = °C	n_D^{25}	d_4^{25}	Réfraction moléculaire Tr.	Réfraction moléculaire Calc.
$(CH_3)_2CH-$	$(CH_3)_2CH-$	**15***a*	92	1,426	0,906	56,30	58,44
		15*b* ou *c*	88	1,427	0,939	55,60	
CH_3-CH_2-	$(CH_3)_2CH-$	**16***a*	70	1,420	0,891	48,74	49,24
		16*b* ou *c*	64	1,421	0,904	48,25	
$CH_3-CH_2-CH_2-$	$(CH_3)_2CH-$	**17***a*	96	1,426	0,885	57,90	58,44
		17*b* ou *c*	94	1,430	0,908	56,90	

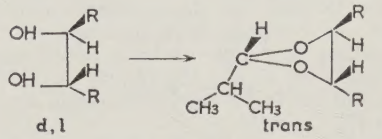
(*) Pour le numérotage des composés voir 2e partie, influence des substituants α et β dans la transposition pinacolique et l'isomérisation des glycols bisecondaires. *Bull. Soc. chim.* p. 4622.

à 1 090 cm^{-1}, bandes caractéristiques des dioxolanes-1,3 (voir Partie II) (1 192-1 126, 1 092, 1 110 cm^{-1} pour les dérivés *a*) et (1 185, 1 158, 1 140, 1 092, 1 112 cm^{-1} pour les dérivés *b* ou *c*), tous possèdent la bande 1 110-1 112 cm^{-1} caractéristique des acétals (8). Le spectre de l'isomère *a* est plus simple que celui de l'isomère *b* ou *c*, mais il est difficile d'attribuer la configuration *cis*, *trans* à partir de ces considérations spectroscopiques en infrarouge.

C. — Spectre de résonance magnétique nucléaire.

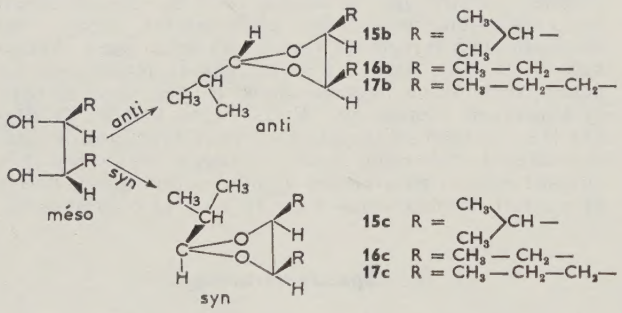
L'étude par résonance magnétique nucléaire permet d'attribuer à chaque isomère sa configuration.

L'action de l'aldéhyde isobutyrique sur les diastéréoisomères d'un diol permet de prévoir un dioxolane substitué pour le *d,l* (un isomère).



15a R = $(CH_3)_2CH-$
16a R = CH_3-CH_2-
17a R = $CH_3-CH_2-CH_2-$

et pour le méso deux isomères, les dioxolanes-1,3 *cis*, anti 15_b, 16_b, 17_b et syn 15_c, 16_c, 17_c, qui diffèrent par la position moyenne des substituants en $C_{(4)}$ et $C_{(5)}$ par

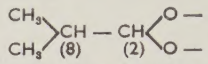


15b R = $(CH_3)_2CH-$
16b R = CH_3-CH_2-
17b R = $CH_3-CH_2-CH_2-$

15c R = $(CH_3)_2CH-$
16c R = CH_3-CH_2-
17c R = $CH_3-CH_2-CH_2-$

rapport au cycle, les isopropyl-2, diisopropyl-4,5 dioxolane-1,3, les isopropyl-2, diéthyl-4,5 *cis* dioxolane-1 les isopropyl-2, dipropyl-4,5 *cis* dioxolane-1,3.

C. — 1. — Groupement.



Comme l'ont signalé M. Anteunis (1) et D. Gagnaire (on devrait obtenir pour le diol *méso*, deux dérivés mais par des méthodes ménagées nous avons pu orien la réaction de façon à obtenir un seul isomère.

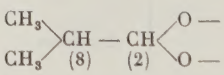
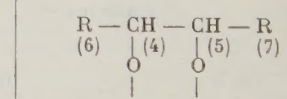
L'évolution de la réaction au cours de la cinétique été suivie par chromatographie en phase vapeur (CP et RMN. Les spectres de RMN et CPV montrent que l'i mère le moins encombré se forme sélectivement premier. Quel que soit le glycol étudié, nous n'avo obtenu qu'un seul isomère *cis*, repérable par la positi du proton $H_{(2)}$ ($isp-CH_{(2)}<^{O-}_{O-}$) dédoublé par coupla avec le proton $H_{(8)}$; la valeur J est différente suiva qu'il y a libre rotation ou rotation gênée par l'encombreme stérique. Les dérivés **16** *c* et **17** *c* provenant des glyc dont les substituants R (C_2H_5- ou $CH_3-CH_2-CH_2-$ sont peu volumineux, permettent une libre rotation groupement isopropyl. Il est difficile d'attribuer u configuration syn ou anti à ces produits. Mais si no les comparons avec **15** *c* ($R=(CH_3)_2CH-$), les modè moléculaires construits à partir de ce produit montre qu'on a une rotation bloquée pour le produit syn et lib rotation pour le produit anti, ce qui se traduit par u valeur de J plus grande. $J_{H_{(2)}-H_{(8)}} = 7$ cps. pour dérivé **15** *c*, $J_{H_{(2)}-H_{(8)}} = 4{,}8$ cps pour **16** *c*, **17** *c*.

On obtient la même valeur de J pour les dérivés *tra* qui permettent aussi une libre rotation : $J_{H_{(2)}-H_{(8)}} = 4{,}8$ c

De ces six spectres **15** *a*, **15** *c*, **16** *a*, **16** *c*, **17** *a*, **17** seuls les spectres **15** *a*, **15** *c* sont simples et permette une analyse détaillée. Le spectre **15** *a* plus compliq que **15** *c*, formant un système ABXY nécessiterait programme d'analyse dont nous ne disposons pas Laboratoire. Le dérivé **15** *c* a deux groupes de proto

TABLEAU II

Déplacement chimique.

Radicaux		Isomères		
R	R'		δ = ppp	δ = ppm
$(CH_3)_2CH-$	$(CH_3)_2CH-$	**15***a* **15***c*	4,62 4,36	3,40 3,60
CH_3-CH_2-	$(CH_3)_2CH-$	**16***a* **16***c*	4,62 4,50	3,42 3,80
$CH_3-CH_2-CH_2-$	$(CH_3)_2CH-$	**17***a* **17***c*	4,60 4,49	3,47 3,85

UNIV. LEIDEN BIBL.

chimiquement équivalents par symétrie, formant un système AA'XX' (fig. 1). Les constantes de couplage permettent de voir si H_4H_5 sont bien *cis* pour l'acétal dérivant du glycol *méso*. AA' (en 4 et 5) proton fixé sur le cycle $\delta = 3{,}60$ ppm, XX' protons de l'isopropyl $\delta = 1{,}8$ (Analyse d'après Pople) (13).

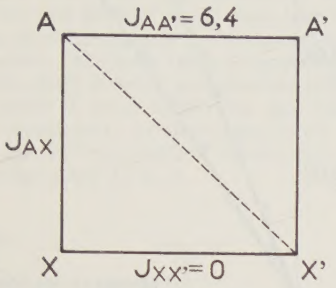
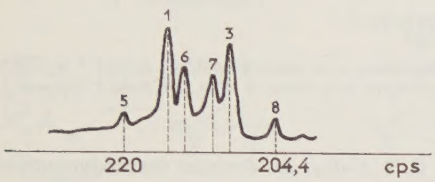


Fig. 1.



isopropyl-2 diisopropyl-4,5 dioxolane-1,3 cis

Fig. 2.

Le calcul des constantes de couplage fait intervenir les paramètres K, M, L, N qui sont liés par les relations suivantes :

$$K = M; \quad K = J_{AA'} + J_{XX'}; \quad M = J_{AA'} - J_{XX'}.$$
$$N = E_1 - E_3 = J_{AX} + J'_{AX'}$$
$$E_5 - E_8 = K + \sqrt{K^2 + L^2}; \quad E_6 - E_7 = -K + \sqrt{K^2 + L^2}.$$

$J_{AA'} = 6{,}4$ cps, $J_{AX} = 6{,}3$ cps,
$J'_{AX'} = -0{,}30$ cps, $J_{XX'} = 0$ cps.

valeurs comparables à celles données par Anet (4) pour le *cis*-2,2,4,5 tétraméthyldioxolane.

$J_{AA} = 5{,}85$ cps, $J_{AX} = 6{,}30$ cps, $J'_{AX} = -0{,}25$ cps.

D. — Détermination expérimentale des paramètres cinétiques

(avec Mlle Colette Soye).

D. 1. *Équation cinétique.*

La mesure de la vitesse de la réaction d'acétalisation a été suivie par trois méthodes physiques :

1° La résonance magnétique nucléaire.

2° La chromatographie en phase vapeur.

3° La spectrographie dans l'ultraviolet.

La résonance magnétique nucléaire nous donne une courbe d'intégration électronique qui permet d'étudier la variation de concentration des corps réagissants, dans le cas de l'utilisation de l'intensité des signaux applicables aux cinétiques lentes (14) et (15); cette courbe nous donne une appréciation relativement approchée.

Il en est de même pour la chromatographie en phase gazeuse, si nous considérons le rapport des pics (16).

Ces deux méthodes nous permettent de vérifier qu'aucun autre corps que le dioxolane ne prend naissance au cours de la réaction.

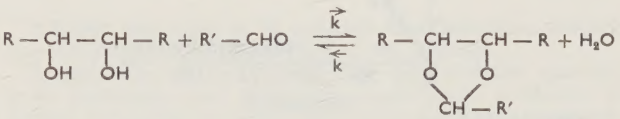
En spectrographie dans l'ultraviolet, nous nous sommes placés dans la région de la bande de l'aldéhyde isobutyrique, $\lambda = 288$ mμ, région où nous avons observé que les glycols et les dioxolanes n'absorbent que faiblement.

Cependant chaque fois qu'il a été nécessaire, les corrections dues à leurs absorptions résiduelles ont été effectuées.

On suit la variation de concentration de l'aldéhyde en pointant la densité optique à des intervalles de temps connus.

Désignons par a et b les concentrations initiales de l'aldéhyde et du glycol et par x la concentration du dioxolane au temps t. Pour a très différent de b, les courbes obtenues en portant $2{,}3 \log \frac{a}{a-x}$ en fonction du temps sont des droites; il en est de même pour les courbes $2{,}3 \log \frac{b}{b-x}$ en fonction du temps, lorsque b est très différent de a : la réaction est du premier ordre par rapport à l'aldéhyde et au glycol.

Si $a = b$, on obtient une courbe; elle indique qu'on est en présence d'une réaction équilibrée.



Il faut donc tenir compte de l'équilibre. L'équation de la vitesse est alors :

$$V = \frac{dx}{dt} = \vec{k}(a-x)^2 - \overleftarrow{k}x^2$$
$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{\vec{k}}{x_e^2}[(a-x)^2 x_e^2 - (a-x_e)^2 . x^2].$$

Compte tenu de la relation entre les constantes de vitesse, les concentrations à l'équilibre et de la condition $x = 0$ pour $t = 0$, l'intégration de la vitesse donne :

$$\vec{k}_2 t = \frac{x_e}{2a(a-x_e)} \operatorname{Ln} \frac{x(a-2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)}.$$

En portant sur un graphique en fonction du temps le terme logarithmique, on obtient une droite de pente k' qui permettra de calculer $\vec{k}$.

$$\vec{k} = \frac{2{,}3\, x_e}{2a(a-x_e)xk'}.$$

La réaction est du second ordre, les ordres partiels étant les mêmes que les coefficients stœchiométriques.

D. 2. *Résultats expérimentaux.*

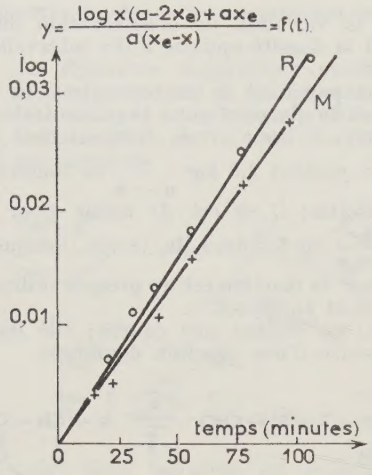
Pour chaque couple de glycols, *d,l*, *méso*, nous avons déterminé k à 3 températures différentes 50, 60, 70°, en laissant la réaction évoluer jusqu'à l'équilibre pour avoir x_e.

Dans tous les cas, la réaction est suivie par mesure directe par UV qui nous renseigne sur l'avancement de la réaction. Par RMN et CPV nous nous assurons qu'il n'y a pas de réactions secondaires qui viennent fausser l'allure de nos courbes et décelons les isomères le cas échéant.

Il est donc indispensable de choisir un solvant qui permettra de faire à la fois les trois spectres UV, RMN, CPV dans des conditions identiques; nous avons choisi l'acide acétique pur comme catalyseur et solvant à la fois, l'acide acétique ne semble pas intervenir dans la réaction.

Les résultats obtenus sont illustrés par les graphiques 1, 2, 3.

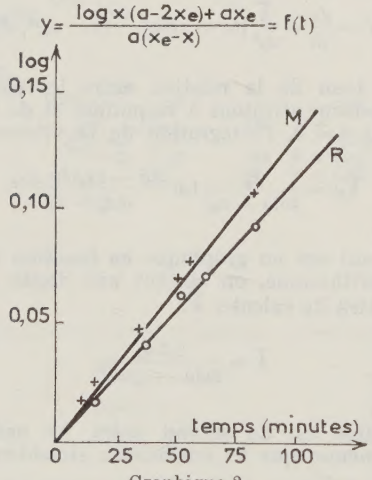
On a représenté sous sa forme linéaire la relation intégrée entre les concentrations du glycol et de l'aldéhyde à l'équilibre et le temps.



Graphique 1.

Diisopropylglycol.
T° = 60°.

× *Méso* conc. $a = b = 0{,}257$ mole l^{-1}; $x_e = 0{,}224$ mole l^{-1}.
○ Rac. conc. $a = b = 0{,}247$ mole l^{-1}; $x_e = 0{,}210$ mole l^{-1}.

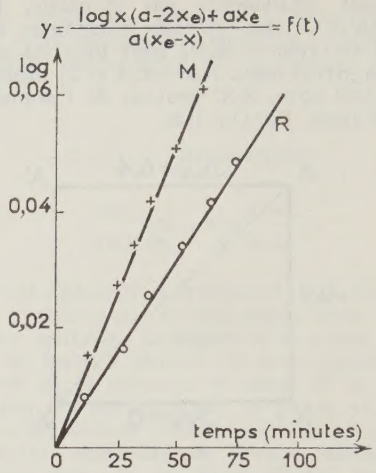


Graphique 2.

Diéthylglycol.
T° = 70°.

× *Méso* conc. $a = b = 0{,}201$ mole l^{-1}, $x_e = 0{,}163$ mole l^{-1}.
○ Rac. conc. $a = b = 0{,}260$ mole l^{-1}, $x_e = 0{,}204$ mole l^{-1}.

On voit très nettement que les constantes de vitesse afférentes aux glycols sont très différentes d'un isomère à l'autre; pour les diisopropylglycols, celle de l'isomère *d,l* est supérieure à celle de l'isomère *méso*, tandis que pour les diéthylglycols et les dipropyl-glycols l'inverse se produit, celle de l'isomère *méso* est supérieure à celle de l'isomère *d,l*. En application de ces résultats, nous avons séparé les diisopropylglycols. F = 87° et F = 171°.



Graphique 3.

Dipropylglycol.
T° = 60°.

× *Méso* conc. $a = \text{conc. } b = 0{,}218$ mole l^{-1}, $x_e = 0{,}192$ mole l^{-1}.
○ Rac. conc. $a = \text{conc. } b = 0{,}251$ mole l^{-1}, $x_e = 0{,}191$ mole l^{-1}.

D. 3. *Calcul des données thermodynamiques.*

A partir de ces données expérimentales, nous avons calculé les paramètres de l'équation d'Arrhénius, ainsi que les énergies libres d'activation et les entropies d'activation, d'après la thérorie de l'état de transition définie par Gladstone, Laidler et Eyring (17, 18).

$$\Delta S^{\neq} = 4{,}574 \left(\log K + \frac{\Delta H}{4{,}574\,1} - \log \frac{k}{h} - \log T \right).$$

Les énergies d'activation, les énergies libres d'activation et les entropies d'activation sont exprimées en k.calories (tableau III). La traduction en ces termes de faits expérimentaux permet d'expliciter certains aspects des phénomènes étudiés.

TABLEAU III

$$2{,}3 \log . K = -\frac{E}{R} \times \frac{1}{T} + B.$$

Composés	$\Delta H^{\neq}$ en kcal.	$-\Delta S^{\neq}$ kcal./deg.	$\Delta F^{\neq}$ kcal.
Diisopropylglycol			
d, l	8,64	$0{,}05_0$	23,5
méso	10,10	$0{,}04_6$	23,7
Diéthylglycol			
d, l	15,30	$0{,}02_8$	24,2
méso	12,10	$0{,}03_8$	23,3
Dipropylglycol			
d, l	13,40	$0{,}03_2$	24,1
méso	12,20	$0{,}03_4$	23,0

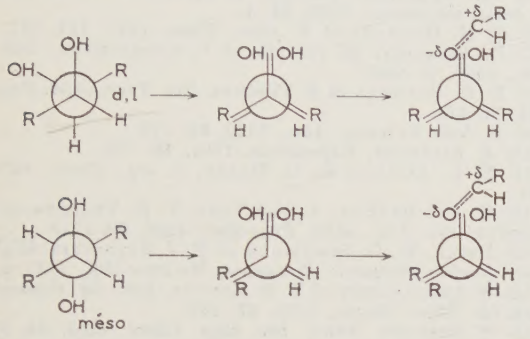
Étant donné les limites de température (de 50 à 70°) permises pour ne pas décomposer les réactifs, la variation d'entropie reste négligeable comme on peut voir dans le tableau III.

D. 4. *Discussion.*

Si nous examinons le tableau des données thermodynamiques de la réaction d'acétalisation, nous voyons

que celle-ci évolue dans deux sens différents, suivant la taille des groupements alcoyles R substituants. En effet pour les glycols dont les R sont petits, les dérivés *méso* ont une énergie d'activation inférieure à celle du *d,l*, donc la réaction se fait plus rapidement; l'inverse se produit pour les glycols dont les R sont volumineux. Ces résultats sont en accord avec ceux qu'obtiennent Von Friedrich Fischer et Reiner Schiener (7) dans leur étude effectuée sur le butane diol-2,3 dans la série aliphatique et quelques glycols cycliques. Ceci nous laisse supposer que la réaction d'acétalisation obéit à deux mécanismes différents.

Dans la partie I nous avons vu que les glycols dont les R sont volumineux, existent sous deux conformations privilégiées, les OH en position *trans* pour le *méso*, et en position gauche pour le *d, l*.



Or, la vitesse de la réaction est liée à l'énergie libre des états de transition qui correspond à la formation de l'hémiacétal avant la fermeture du cycle d'acétalisation. Dans l'état de transition, le racémique dont les R sont en *trans*, adopte la forme où R et R sont à 120°, alors que le *méso*, ayant les R en position gauche, adopte la forme éclipsée; pour cette position, les R étant voisins, l'intéraction R — R sera donc plus grande que l'interaction H — R.

On peut en conclure que l'énergie d'activation du racémique doit apporter une contribution plus faible que celle du dérivé *méso;* la différence des énergies d'activation $\Delta H^{\#}_{d,l} - \Delta H^{\#}_{meso} = 1{,}54$ kcal.) correspond à la différence des énergies libres de la forme éclipsée, qui est de 1,1 à 2,8 kcal. d'après le calcul (19).

Ces glycols dont les R sont petits présentent au départ les deux conformations dont les OH sont voisins, ce qui est vérifié expérimentalement par IR (deux bandes d'absorption) voir (fig. 4 et 5) partie I.

Lorsque l'empêchement stérique diminue, ces conformations n'ont plus cette disposition admise ci-dessus. Dans ce cas les intéractions étant identiques pour le *méso* et le *d, l*, on conçoit mal que la réactivité puisse être différente, mais nous trouvons expérimentalement pour le diéthyl-glycol et le dipropyl-glycol *méso* une énergie d'activation supérieure à la valeur correspondante des isomères *d,l*. Ceci peut être dû à la vitesse d'ionisation de la liaison hydrogène dans les deux isomères racémiques et *méso*.

En effet Henry (20), dans le colloque sur la liaison hydrogène, a signalé qu'il existe une proportionalité entre l'abaissement de fréquence de valence d'un hydroxyle, dû à la liaison hydrogène avec un accepteur de proton donné, et la constante de dissociation. En outre Kuhn (21) a signalé que $\Delta\nu = \nu(OH)_{libre} - \nu(OH)_{lié}$ est inversement proportionnel à la longueur de la liaison hydrogène L:

$$\Delta\nu = \frac{25 \times 10^{-8}}{L} - 74.$$

Pour les diéthylglycols et dipropylglycols *méso*, $\Delta\nu$ étant inférieur aux valeurs $\Delta\nu$ des isomères *d,l*, la longueur de la liaison hydrogène est plus longue, donc plus sensible à l'action de l'acide et plus apte à s'ioniser que dans l'isomère *d,l*; mais comme leur distance O...H est plus grande que celle des diisopropyl glycols, elle a moins de chance d'être pontée par une molécule d'aldéhyde que celle de ces derniers: la fermeture du cycle d'acétalisation se fait moins facilement que dans le cas des diisopropylglycols, ce qui se traduit par une énergie d'activation plus grande.

Calcul de la liaison H ... O.

Glycol	V cm^{-1}	H ... O Å
Diisopropyl		
d, l	58	1,88
méso	55	1,91
Diéthyl		
d, l	52	1,98
méso	47	2,06
Dipropyl		
d, l	53	1,96
méso	48	2,04

Conclusion.

L'étude cinétique de la réaction d'acétalisation permet une séparation délicate à réaliser des glycols.

L'utilisation de la spectroscopie ultraviolette associée à la technique par résonance magnétique nucléaire a permis de mettre au point une méthode d'étude cinétique de l'acétalisation de ces glycols.

Les données thermodynamiques permettent de relier la vitesse d'acétalisation à la structure des glycols α-symétriquement substitués. Ces résultats sont en accord avec la stéréochimie lors de la fermeture du cycle dioxolanique.

Partie expérimentale.

L'appareil RMN utilisé est un Varian 60, les raies de résonance sont repérées par rapport au tétraméthylsilane, les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm), les spectres sont pris en solution à 10 % dans le CCl_4.

L'appareil UV est un spectrophotomètre enregistreur Jouan, disposant d'un thermostat.

Nous avons enregistré les spectres à 5°, température à laquelle nous arrêtons la réaction.

La CPV a été faite sur un appareil F et M à double colonne, avec des colonnes en acier inoxydable ($\alpha = 4$ m, $\varphi = 68$ cm), la phase stationnaire était de la silicone SE 30.

Les spectres IR ont été pris sur un spectrographe à double faisceau Perkin-Elmer 21.

1° *Préparation du diisopropyl-4,5 dioxolane isopropyl-2.*

Le diol et l'aldéhyde isobutyrique ont été employés en quantités stœchiométriques, nous avons utilisé 0,1 mol. de diol, 0,1 mol. d'aldéhyde pour 37,7 cm^3. PO^4H^3 à 70 %. Le tout est dissous dans 10 cm^3 alcool, on chauffe à reflux de l'alcool pendant 20 mn pour le *d,l* F = 78° et 40 mn pour le *méso* F = 171°. Après la réaction, le produit est extrait à l'éther, neutralisé et distillé avec une bonne colonne à remplissage. Rdt = 80 %.

Analyse $C_{12}H_{24}O_2$: Calc. %: C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,80 12,11.

2° *Préparation du diéthyl-4,5 dioxolane isopropyl-2.*

A partir du diéthylglycol *d, l* $Eb_{12} = 104°$, temps de chauffage 50 mn et du diéthylglycol *méso* F = 90° temps de chauffage 30 mn. Rdt = 80 %.

Analyse $C_{10}H_{20}O_2$: Calc. % : C 69,72 H 11,70
Tr. : 69,94 11,78.

3° *Préparation du dipropyl-4,5 dioxolane isopropyl-2.*

A partir du dipropylglycol *d,l* F = 28°, temps de chauffage 50 mn et diol *méso* F = 125° temps de chauffage 30 mn. Rdt = 80 %.

Analyse $C_{12}H_{24}O_2$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,80 12,11.

La marche de la cinétique a été opérée de la manière suivante : on pèse le glycol dans un ballon de 50 cm³, avec un long col muni d'un grand réfrigérant ascendant, pour éviter l'évaporation; étant donné qu'on est obligé de chauffer plusieurs jours pour atteindre l'équilibre, on y verse l'acide acétique préalablement pesé, on ajoute des billes de verre pour homogénéiser la solution par agitation, le tout est plongé dans un bain thermostatique dont la température est réglée à ± 0,1 °C. Dans un tube scellé à part, on pèse l'aldéhyde isobutyrique et porte le tout à la température de l'expérience. Au temps zéro, on ajoute l'aldéhyde dans le ballon. A intervalles de temps réguliers, on fait des prises d'essai qu'on refroidit à 5° pour arrêter la réaction et enregistrer les spectres UV, RMN et CPV.

Dans le calcul de la concentration, on a tenu compte de la dilution due à l'addition du glycol.

On a fait les calculs des constantes de vitesse à l'aide d'une machine à calculer Friden. L'écart moyen par rapport à la valeur moyenne de la constante varie de 2 à 4 %.

Pour l'énergie d'activation voici deux exemples de la précision obtenue :

$\Delta H^{\#}$ pour le diisopropylglycol *d,l* $\Delta H^{\#} = 8{,}64 \pm 0{,}30$,

$\Delta H^{\#}$ pour le diéthylglycol *d,l* $\Delta H^{\#} = 15{,}30 \pm 0{,}3$.

Nous tenons à remercier ici bien vivement M. Didier Gagnaire pour l'aide apportée à l'interprétation des spectres RMN.

Bibliographie.

(1) M. Anteunis et F. Alderweireldt, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1964, **73**, 889 et 903; 1965, **74**, 488.
(2) F. A. L. Anet, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 747.
(3) R. N. Lemieux, J. D. Stevens et R. R. Fraser, *Canad. J. Chem.*, 1962, **40**, 1955.
(4) D. Gagnaire et J. B. Robert *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3646.
(5) Von Friderich Fischer et Rainer Schiener, *Journal für praktische chemie*, 1963, **22**, 4.
(6) P. H. Hermans et *Z. phys., Chem.* 1924, **113**, 337.
(7) F. Aftalion, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 1497.
(8) E. D. Bergman et S. Pinchas, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 161.
(9) K. Von Auwers, *Ann.*, 1920, **89**, 420.
(10) J. Allinger, *Experientia*, 1954, **10**, 328.
(11) E. L. Eliel et R. G. Haber, *J. org. Chem.*, 1958, **23**, 2041.
(12) H. Van Berkum, A. Van Veen, P. E. Verkade et B. M. Wepster, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.*, 1961, **80**, 1310.
(13) Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, 1959, p. 138.
(14) A. Loevenstein et T. M. Connor, *Ber. der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, 1963, **67**, 280.
(15) S. Meiboom, *Annu. Rev. phys. Chem.* 1963, **14**, 343.
(16) L. Condal-Bosch, *Chem. Education*, 1964, **41**, 4, p. A 235.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4e trimestre 1968.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544305_0022